

sich auch an ihrer vollkommenen Aetherlöslichkeit erkennen. Man krystallisirt sie dann vorsichtig aus Alkohol um.

Links-Phenyldibrompropionsäure.

	Gefunden		Ber. für $C_9H_8Br_2O_2$
Br	51.44	51.84	51.95 pCt.

Die Säure zeigt ganz die Eigenschaften der gleichnamigen inactiven Säure, mit Ausnahme des bei ihr auftretenden Drehungsvermögens.

1.096 g Substanz in abs. Aether zu 12 ccm gelöst drehten im 2 dm-Rohr = - 2.4, woraus sich $\alpha_D = - 13.1$ ergibt.

Rechts-Phenyldibrompropionsäure.

Aus dem Mutterlaugensalz wie oben dargestellt, zeigte es einen um etwa 20^0 niedrigeren Zersetzungs- (Schmelz-) Punkt als die inactive Säure. Dies scheint indessen an einer geringen Verunreinigung zu liegen, die übrigens die Analysenzahlen nicht wesentlich beeinflusste.

	Gefunden		Ber. für $C_9H_8O_2Br_2$
Br	51.70	51.94	51.95 pCt.

1.1997 g Substanz in abs. Aether zu 12 ccm gelöst, drehten in 2 dm-Rohr + 2.8, woraus sich $\alpha_D = + 14.0$ ergibt.

Das Drehungsvermögen beider Säuren ist also gleich und entgegengesetzt. Es stimmt auch mit der ungefähren Angabe von Erlenmeyer (»etwa so stark wie Weinsäure«) gut überein. Doch möchte ich diese Rotationsangaben noch nicht ganz bestimmt als richtig bezeichnen, zumal einigemal auch niedere Zahlen erhalten wurden, welche ich aber einer in diesen Fällen nicht vollständig stattgehabten Trennung der beiden optisch entgegengesetzten Modifikationen zuschreiben zu dürfen glaube.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

465. G. Merling: Ueber die Einwirkung von Wasserstoff-superoxyd auf Piperidinbasen.

(Eingegangen am 12. October.)

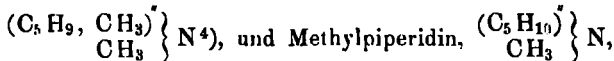
Vor etwa Jahresfrist habe ich Versuche über das Verhalten von Piperidinbasen gegen Wasserstoffsuperoxyd begonnen, die aber, da ich inzwischen andere, zeitraubende Experimentaluntersuchungen in Angriff genommen, nur langsam gefördert wurden.

R. Wolfenstein's Abhandlung über die »Oxydation des Piperidins mit Wasserstoffsuperoxyd« im letzten Heft dieser Berichte

(S. 2777) veranlasst mich, ohne dass ich damit das Recht der Weiteruntersuchung für mich allein in Anspruch nehmen will, die Resultate meiner Versuche, soweit dieselben gediehen, schon jetzt zu veröffentlichen.

Radziszewsky¹⁾ hat bekanntlich gezeigt, dass Nitrile durch Wasserstoffsperoxyd in Säureamide übergeführt werden. In der Hoffnung, so auch an doppelt gebundene Kohlenstoffatome Wasser anlagern zu können, liess ich Wasserstoffsperoxyd auf Tropidin einwirken; ich erwartete, dass dasselbe hierbei in Tropin oder ein Isomeres des Tropins übergehen würde. Diese Erwartung hat sich nicht bestätigt.

Ich fand, dass Tropidin, $C_8H_{13}N$, durch Wasserstoffsperoxyd in eine feste, dem Tropidin ähnliche Base $C_8H_{13}ON$ verwandelt wird, die zum Tropidin offenbar in derselben Beziehung steht, wie das von Pinner und Wolfenstein²⁾ aus Nicotin und Wasserstoffsperoxyd erhaltene Oxynicotin zum Nicotin. — Im Anschluss hieran habe ich einige andere Piperidinbasen in gleicher Richtung untersucht und gefunden, dass, wie Tropidin, so auch Tropin, Hydrotropidin³⁾, Methyl- α - und β -Pipicolin,



durch Wasserstoffsperoxyd in Oxybasen übergeführt werden. Die Umwandlung erfolgt leicht, wenn man je einen Theil der genannten Basen mit je 15 Theilen käuflichen Wasserstoffsperoxyds unter öfterem Umschütteln einige Tage bei Zimmertemperatur in Berührung lässt. Die mit Wasser nicht mischbaren Basen gehen hierbei allmählich in Lösung. Nach dem Abdampfen der Lösungen im Wasserbad bleiben die Oxybasen als farblose, meist sehr zerfliessliche und nicht unzersetzt destillirbare Krystallmassen von schwach alkalischer Reaction zurück. Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf höhere Temperatur (140—170°) verändert dieselben nicht⁵⁾. Das aus Hydrotropidin entstehende Oxyhydrotropidin, $C_8H_{15}ON$, ist verschieden sowohl vom Tropin, als auch von Liebermann's ψ -Tropin, woraus

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 355.

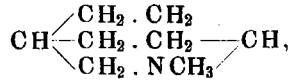
²⁾ Diese Berichte XXIV, 63 und XXV, 1428.

³⁾ Hydrotropidin lässt sich, besser als durch Ladenburg's Verfahren (diese Berichte XVI, 1408), durch Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure auf das leicht zu beschaffende bromwasserstoffsäure α -Tropidinhydrobromid Einhorn's (diese Berichte XXIII, 2891) darstellen.

⁴⁾ Die Darstellung des bis dahin unbekanntes Methyl- β -Pipicolins (Sdp. 124 bis 126°. Spec. Gew. 0.818 (15°)) wird an anderer Stelle beschrieben werden.

⁵⁾ Das Verhalten des Oxytropins gegen Salzsäure ist nicht geprüft worden.

folgt, dass das Sauerstoffatom in keine der vier in β - und γ -Stellung befindlichen Methylengruppen des Hydrotropidins,



tritt. Wenn, was hiernach wohl anzunehmen, das Sauerstoffatom auch in den anderen oben genannten Piperidinbasen die β -Stellungen und die γ -Stellung meidet, so bleibt nur die Möglichkeit, dass das Hydroxyl der Oxypiperidinbasen sich in α -Stellung zum Stickstoff befindet oder ein Atom Wasserstoff des mit dem Stickstoff verbundenen Methyls ersetzt. Die Thatsache, dass meine Oxybasen beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure kein Wasser abspalten, ist mit der ersteren Auffassung schwer vereinbar. Ich glaube deshalb annehmen zu dürfen, dass hier Oxymethylpiperidinbasen mit dem Complex $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} <$ vorliegen. Zu Gunsten dieser Vorstellung spricht auch der Umstand, dass secundäre Piperidinbasen durch Wasserstoffsperoxyd nicht hydroxylirt werden.

α - und β -Pipicolin, $(\text{C}_5\text{H}_9, \text{C}\frac{\text{H}_3}{\text{H}})_n \text{N}$, erleiden, wie ich gefunden habe, durch Wasserstoffsperoxyd, ähnlich dem Piperidin (Wolffenstein, diese Berichte XXV, 2777) tiefgehende Veränderungen.

Die Lösungen des Oxytropidins und des Oxymethylpiperidins in concentrirter Jodwasserstoffsäure färben sich schon bei mässigem Erwärmen unter Ausscheidung schwarzer öligler Perjodide intensiv braunroth. Nach dem Entfernen des Jods durch schweflige Säure scheidet Natronlange ölige Basen ab, die, durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt und getrocknet, an ihren Siedepunkten und sonstigen Eigenschaften als Tropidin und Methylpiperidin erkannt wurden. Diese ausserordentlich leichte Reducirbarkeit, die vermuthlich sämmtlichen durch Wasserstoffsperoxyd erzeugten Oxybasen gemein ist, darf wohl als ein weiteres Argument für die denselben hier zugesprochene Constitution betrachtet werden.

Die Eigenschaft, durch Wasserstoffsperoxyd hydroxylirt zu werden, kommt den tertiären Piperidinen nicht allein zu. Ich habe gefunden, dass das von mir¹⁾ als α -Methyltropidin, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$, beschriebene und als Dihydrobenzylidimethylamin erkannte Spaltungsproduct des Tropidins durch Wasserstoffsperoxyd unter den angegebenen Versuchsbedingungen ebenfalls in eine Oxybase, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}$, verwandelt wird. Das Oxydihydrobenzylidimethylamin unterscheidet sich von den Oxymethylpiperidinbasen durch seine Unbeständigkeit.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3108.

Schon beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung zersetzt es sich unter Ausscheidung eines in Säuren nicht löslichen Oeles von stechendem Geruch (Dihydrobenzaldehyd?) und Entwicklung einer flüchtigen, ammoniakalisch riechenden Base (Dimethylamin?).

Die Zusammensetzung der, wie vorstehend beschrieben, aus tertiären Piperidinbasen und α -Methyltropidin dargestellten Oxybasen wurde durch die Analyse ihrer gut charakterisirten Platindoppelsalze festgestellt.

Oxytropidinplatinchlorid, $(C_7H_{10}N \cdot CH_2 \cdot OH, HCl)_2PtCl_4$. Schwer löslicher Niederschlag. Aus heissem Wasser grosse, glänzende, orangegelbe Blätter, die gegen 220^0 unter Zersetzung schmelzen. Verliert neben Schwefelsäure nicht an Gewicht.

Ber für $(C_7H_{10}N \cdot OH)_2PtCl_4$	Gefunden
C 27.94	28.08 pCt.
H 4.07	4.45 »
Pt 28.32	28.45 »

Oxytropinplatinchlorid, $(C_7H_{12}ON \cdot CH_2 \cdot OH, HCl)_2PtCl_4, 2H_2O$. Leicht lösliche, harte, orangegelbe Tafeln, die an der Luft verwittern. Gewichtsverlust beim Stehen neben Schwefelsäure.

Berechnet	Gefunden
$2H_2O$ 4.74	4.81 pCt.
Ber. für $(C_8H_{15}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 26.91	26.13 pCt.

Oxyhydrotropidinplatinchlorid, $(C_7H_{12}N \cdot CH_2 \cdot OH, HCl)_2PtCl_4$. Leicht lösliche, orangegelbe, glänzende Prismen, die bei 228^0 unter Zersetzung schmelzen. Verliert neben Schwefelsäure nicht an Gewicht.

Ber. für $(C_8H_{15}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
C 27.78	28.01 pCt.
H 4.63	4.76 »
Pt 28.16	28.26 »

Oxymethyl- α -pipercolinplatinchlorid, $(C_6H_{12}N \cdot CH_2 \cdot OH, HCl)_2PtCl_4 \cdot 2H_2O$. In kaltem Wasser sehr schwer löslich. Aus heissem Wasser gut ausgebildete orangegelbe Krystalle. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 202^0 unter Zersetzung. Gewichtsverlust beim Stehen neben Schwefelsäure.

Berechnet	Gefunden
$2H_2O$ 5.12	5.11 pCt.

1 Ber. für $(C_7H_{15}ON, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
C 25.18	25.18 pCt.
H 4.79	4.93 »
Pt 29.17	29.19 »

Oxymethyl- β -pipercolinplatinchlorid, $(C_6H_{12}N \cdot CH_2 \cdot OH, HCl)_2PtCl_4$. Leicht lösliche, orangerothe Prismen¹⁾. Die neben Schwefelsäure getrocknete Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 196—197° und gab folgende Zahlen.

Ber. für $(C_7H_{15}ON, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
C 25.18	25.21 pCt.
H 4.79	4.93 »
Pt 29.17	28.97 »

Oxymethylpiperidinplatinchlorid, $(C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot OH, HCl)_2PtCl_4, 2H_2O$. Schwer löslicher Niederschlag. Aus heissem Wasser prachtvolle, orangerothe Prismen. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 194° unter Zersetzung.

Berechnet	Gefunden
2 H ₂ O 5.33	5.25 pCt.
Ber. für $(C_6H_{13}ON, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
C 22.54	22.79 pCt.
H 4.38	4.51 »
Pt 30.45	30.28 »

Oxydihydrobenzyl dimethylaminplatinchlorid, $(C_9H_{15}ON, HCl)_2PtCl_4$. Blassgelber, blättrig krystallinischer, schwer löslicher Niederschlag, der beim Erhitzen mit Wasser sich schwärzt und verharzt. Die ausgewaschene, lufttrockne Verbindung verliert neben Schwefelsäure nicht an Gewicht.

Ber. für $(C_9H_{15}ON, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
C 30.21	30.05 pCt.
H 4.47	4.73 »
Pt 27.21	26.92 »

Hannover, im October 1892.

¹⁾ Ich habe leider versäumt, festzustellen, ob das Salz Krystallwasser enthält.